

**Kualitas air laut –
Bagian 4: Cara uji sulfida (S^{2-}) dengan biru metilen
secara spektrofotometri**



© BSN 2003

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menyalin atau menggandakan sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun dan dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Manggala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

Daftar isi

Daftar isi.....	i
Prakata	ii
1 Ruang lingkup	1
2 Istilah dan definisi.....	1
3 Cara uji.....	2
3.1 Prinsip.....	2
3.2 Bahan	2
3.3 Peralatan	4
3.4 Persiapan dan pengawetan contoh uji.....	4
3.5 Persiapan pengujian	5
3.6 Prosedur	6
3.7 Perhitungan	7
4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu.....	7
4.1 Jaminan mutu	7
4.2 Pengendalian mutu.....	8
5 Rekomendasi.....	8
Lampiran A (informatif) Presisi dan akurasi.....	9
Lampiran B (normatif) Pelaporan.....	10
Bibliografi	11

Prakata

Dalam usaha untuk menyeragamkan teknik pengujian kualitas air laut sebagaimana telah ditetapkan dalam keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 02 Tahun 1988 tentang Baku Mutu Air, maka dibuatlah Standar Nasional Indonesia (SNI) untuk pengujian parameter-parameter kualitas air laut sebagaimana yang tercantum didalam keputusan Menteri tersebut.

Standar Nasional Indonesia (SNI) ini disusun dengan mengadaptasi beberapa metode standar, seperti *ASTM*, *Standard Methods*, dan *JIS*, yang dikerjakan dengan cara melakukan validasi metode. Secara teknis, SNI ini disiapkan oleh Sub Panitia Teknis *Parameter Uji Kualitas Air* dari Panitia Teknis 207S, *Manajemen Lingkungan* dan telah disepakati pada rapat konsensus tanggal 29 Oktober 2002 di Jakarta.



Kualitas air laut – Bagian 4: Cara uji sulfida ($S^{=}$) dengan biru metilen secara spektrofotometri

1 Ruang lingkup

Standar ini digunakan untuk penentuan sulfida, $S^{=}$ dalam air laut dengan biru metilen secara spektrofotometri pada kisaran kadar 0,03 mg/l - 0,80 mg/l.

Standar ini digunakan untuk contoh uji air laut yang tidak berwarna.

2 Istilah dan definisi

2.1

larutan induk

larutan baku kimia yang dibuat dengan kadar tinggi dan akan digunakan untuk membuat larutan baku dengan kadar yang lebih rendah

2.2

Larutan induk sulfida

larutan induk sulfida, $S^{=}$ yang dibuat dengan cara melarutkan 7,6 gram kristal $Na_2S \cdot 9H_2O$ dengan air suling sehingga mempunyai kadar sulfida, $S^{=}$ 1000 mg/l

2.3

larutan baku

larutan induk sulfida, $S^{=}$ yang diencerkan dengan air suling, dan sehingga mempunyai kadar sulfida, $S^{=}$ 10 mg/l

2.4

larutan kerja

larutan baku yang diencerkan dengan air laut buatan, digunakan untuk membuat kurva kalibrasi, dan mempunyai kisaran kadar sulfida, $S^{=}$ 0,000-0,800 mg/l

2.5

air laut buatan

air suling yang ditambahkan dengan bahan kimia tertentu sehingga mempunyai sifat-sifat yang mendekati sifat air laut alamiah

2.6

larutan blanko atau air suling bebas sulfida, $S^{=}$

air suling yang tidak mengandung sulfida atau mengandung sulfida dengan kadar lebih rendah dari batas deteksi

2.7**kertas saring bebas sulfida**

kertas saring yang bahan bakunya tidak mengandung sulfida

2.8**kurva kalibrasi**

grafik yang menyatakan hubungan kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan absorbansi yang merupakan garis lurus

2.9***blind sample***

larutan baku dengan kadar tertentu

2.10***spike matriks***

contoh uji yang diperkaya dengan larutan baku dengan kadar tertentu

2.11***CRM (Certified Reference Material)***

bahan standar bersertifikat yang tertelusur ke sistem nasional atau internasional

3 Cara uji**3.1 Prinsip**

Dalam suasana asam, senyawa dimetil-p-fenilendiamin berubah menjadi garam diammonium dengan adanya katalisator FeCl_3 . Garam ini kemudian bereaksi dengan senyawa sulfida, $\text{S}^{=}$ membentuk senyawa tiasin yang berwarna biru. Banyaknya senyawa tiasin yang terbentuk ekuivalen dengan kadar sulfida, $\text{S}^{=}$ dalam contoh uji air laut.

3.2 Bahan**a) Air laut buatan**

Timbang 25,9 gram NaCl ; 13,6 gram $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 9,4 gram $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ larutkan dalam 800 ml air suling dalam labu ukur 1000 ml, tepatkan sampai tanda tera. Simpan dalam botol gelas.

Asam sulfat, H_2SO_4 (1+1)

Masukkan 250 ml air suling ke dalam labu ukur 500 ml, tambahkan secara perlahan 250 ml H_2SO_4 p, dinginkan.

b) Larutan N,N-dimetil-p-fenilendiamin dihidroklorida

Larutkan 0,8 gram N,N'-dimetil-p-fenilendiamin dihidroklorida dalam H_2SO_4 (1+1) dalam labu ukur 100 ml. Siapkan jika akan digunakan.

c) Larutan FeCl_3

Larutkan 10 gram $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan 100 ml air suling.

d) Larutan diammonium hidrogen fosfat 40%

Larutkan 40 gram diammonium hidrogen fosfat dalam 100 ml air suling.

e) Larutan iodin 50 mmol/l

Larutkan 45 gram KI dalam 100 ml air suling.

Larutkan 13 gram Iodin, I_2 dalam 50 ml air suling. Gabungkan kedua larutan dalam labu ukur 1000 ml, tepatkan pada tanda tera. Simpan dalam botol gelap.

f) Larutan asam klorida, HCl (1+1)

Masukkan 250 ml air suling ke dalam labu ukur 500 ml, tambahkan secara perlahan 250 ml HCl p, dinginkan.

f) Larutan kanji (1 %)

Timbang 1 g kanji, larutkan dalam 100 ml air suling mendidih.

g) Kertas saring bebas sulfida, misalnya kertas saring jenis *whatman*, *WTP* dan *selectron*.

h) Larutan standar natrium tiosulfat 0,1 M

Larutkan 26 gram $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan 0,2 gram natrium karbonat dengan air suling dalam labu ukur 1000 ml, tepatkan pada tanda tera. Gunakan setelah didiamkan selama dua hari.

Lakukan pembakuan larutan natrium tiosulfat dengan tahapan sebagai berikut:

- 1) Larutkan 0,7200 gram KIO_3 (standar primer) dengan air suling dalam labu ukur 200 ml tepatkan tanda tera.

CATATAN Keringkan KIO_3 pada temperatur 130°C selama 2 jam, kemudian dinginkan dalam desikator sebelum digunakan.

- 2) Pipet 20 ml larutan KIO_3 ke dalam erlenmeyer 300 ml yang mempunyai tutup, tambahkan 2 gram KI dan 5 ml H_2SO_4 (1+5), kocok dan simpan di tempat gelap selama 5 menit.

- 3) Ke dalam larutan diatas (2) tambahkan 100 ml air suling, titrasi dengan larutan natrium tiosulfat sampai warna kuning muda, tambahkan 1 ml larutan kanji dan titrasi kembali dengan larutan natrium tiosulfat sampai warna biru hilang.

- 4) Secara terpisah lakukan pengujian blanko dengan menggunakan 20 ml air suling, tambahkan 2 gram KI dan 5 ml H_2SO_4 (1+5), kocok dan simpan di tempat gelap selama 5 menit, kemudian lakukan langkah 3)

- 5) Hitung faktor natrium tiosulfat dengan persamaan sebagai berikut:

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{1}{v \times 0.003567}$$

dengan pengertian:

f adalah faktor natrium tiosulfat;

a adalah berat KIO_3 , gram;

b adalah persen kemurnian KIO_3 ;

v adalah selisih volume larutan natrium tiosulfat yang dibutuhkan untuk titrasi standar dan blanko, ml;

0,003567 adalah berat KI yang setara dengan 1 ml natrium tiosulfat 0,1 M.

i) NaOH 20%

- Timbang dalam gelas arloji 20 g NaOH
- Kedalam gelas piala yang berisi ± 70 ml akuades, tambahkan secara bertahap 20 g kristal NaOH sambil diaduk perlahan. Setelah larut, tambahkan akuades sampai 100 ml.

CATATAN Gelas piala direndam dalam air untuk menghindari panas yang timbul akibat proses pelarutan tersebut..

3.3 Peralatan

- a) Spektrofotometer.
- b) Buret 50 ml.
- c) Labu ukur 50 ml, 100 ml, 200 ml dan 1000 ml.
- d) Gelas ukur 100 ml, 500 ml dan 1000 ml.
- e) Pipet ukur 0,5 ml, 1,0 ml, 5,0 ml dan 10 ml.
- f) Pipet volumetrik 0,5 ml; 1,0 ml; 2,0 ml; 3,0 ml; 4,0 ml; 10,0 ml dan 20,0 ml.
- g) Labu erlenmeyer 300 ml.
- h) Desikator.
- i) Oven.
- j) Botol semprot.
- k) Timbangan analitik.

3.4 Persiapan dan pengawetan contoh uji

- a) Saring air suling melalui kertas saring bebas sulfida yang berukuran pori 0,45 μm , tampung hasil saringan. Larutan ini digunakan sebagai blanko penyaringan.

- b) Saring contoh uji dengan kertas saring bebas sulfida yang berukuran pori 0,45 μm .
- c) Contoh uji dimasukkan dalam botol gelas sampai penuh.
- d) Jika analisis contoh tidak dapat segera dilakukan setelah pengambilan, maka diawetkan dengan menambahkan 4 tetes Zn-asetat 1 M per-100 ml contoh uji dan NaOH 20 % sampai $\text{pH} \geq 12$ dan disimpan pada temperatur 4 $^{\circ}\text{C}$ di tempat gelap, tidak lebih dari 28 hari. Sebelum dianalisis, kocok contoh uji secara homogen dan dalam kondisi pH netral.

3.5 Persiapan pengujian

3.5.1 Pembuatan larutan induk sulfida, S^{2-}

- a) Timbang 7,6 gram kristal $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ masukkan ke dalam gelas piala, bilas permukaannya dengan sedikit air suling, letakkan diatas kertas saring. Pindahkan ke dalam gelas piala lalu larutkan dengan air suling.
- b) Pindahkan ke dalam labu ukur 1000 ml, tepatkan volumenya sampai tanda tera. Siapkan pada saat akan digunakan.
- c) Pembakuan larutan induk dengan cara sebagai berikut.
 - Pipet 20 ml larutan Iodin 50 mmol/l masukkan ke dalam erlenmeyer 300 ml yang tertutup.
 - Tambahkan 0,5 ml HCl (1+1).
 - Tambahkan 20 ml larutan induk sulfida dengan ujung pipet tercelup pada larutan iodin, tutup dan kocok, diamkan beberapa menit.
 - Titrasi dengan 0,1 M natrium tiosulfat sampai warna kuning muda, tambahkan 1 ml larutan kanji, lanjutkan titrasi sampai warna biru hilang.
 - Pada erlenmeyer terpisah, pipet 20 ml larutan Iodin (50 mmol/l) ke dalam erlenmeyer 300 ml yang tertutup dan tambahkan 0,2 ml HCl (1+1), titrasi dengan 0,1 M natrium tiosulfat, tambahkan 1 ml kanji sebagai indikator.

Hitung kadar ion sulfida, S^{2-} sebagai berikut.

$$S = (b - a) \times f \times \frac{1}{20} \times 1,603$$

dengan pengertian:

s adalah kadar ion sulfida dalam larutan induk, mg/l;

a adalah volume natrium tiosulfat yang dibutuhkan untuk titrasi larutan induk sulfida, S^{2-} , ml;

b adalah volume natrium tiosulfat yang dibutuhkan untuk titrasi larutan iodin, ml;

f adalah faktor natrium tiosulfat;

1,603 adalah ion sulfida sebanding dengan 1 ml natrium tiosulfat 0,1 M.

3.5.2 Pembuatan larutan baku sulfida, S^{2-} 10 mg/l

- a) Pipet 10 ml larutan induk sulfida ke dalam labu ukur 1000 ml, tambahkan air suling.
- b) Tepatkan volumenya sampai tanda tera.

3.5.3 Pembuatan kurva kalibrasi

- a) Optimalkan spektrofotometer untuk pengujian kadar sulfida sesuai petunjuk penggunaan alat.
- b) Pipet 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 dan 4,0 ml larutan baku, sulfida S^{2-} 10 mg/l masing-masing ke dalam labu ukur 50 ml. Larutan ini mengandung sulfida, S^{2-} masing-masing 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 dan 0,8 mg/l.
- c) Tambahkan air laut buatan sampai volume menjadi 40 ml
- d) Tambahkan 1 ml H_2SO_4 (1+1).
- e) Tambahkan air suling sampai tepat tanda tera.
- f) Tambahkan 0,5 ml Larutan N,N-dimetil-p-fenilendiamin dihidroklorida.
- g) Tambahkan 1 ml larutan $FeCl_3$, kocok dan biarkan 1 menit.
- h) Tambahkan 1,5 ml larutan diamonium hidrogen fosfat, biarkan 5 menit.
- i) Secara terpisah pipet 1 ml H_2SO_4 (1+1) ke dalam labu ukur 50 ml yang tertutup, lalu tepatkan dengan air suling. Lakukan langkah 3.5.3 f) sampai 3.5.3 h). Larutan ini digunakan sebagai pembanding pada saat pengukuran.
- j) Baca absorbansinya pada panjang gelombang optimal disekitar 670 nm.

3.6 Prosedur

- a) Optimalkan spektrofotometer untuk pengujian kadar sulfida sesuai petunjuk penggunaan alat.
- b) Pipet 40 ml contoh uji ke dalam labu ukur 50 ml.
- c) Tambahkan 1 ml H_2SO_4 (1+1).
- d) Tambahkan air suling sampai tepat tanda tera.
- e) Tambahkan 0,5 ml larutan N,N-dimetil-p-fenilendiamin, kocok.
- f) Tambahkan 1 ml larutan $FeCl_3$, kocok dan biarkan 1 menit.
- g) Tambahkan 1,5 ml larutan diamonium hidrogen fosfat, biarkan 5 menit.
- h) Secara terpisah pipet 1 ml H_2SO_4 (1+1) ke dalam labu ukur 50 ml yang tertutup, lalu tepatkan dengan air suling. Lakukan langkah 3.6 e) sampai 3.6 g) Larutan ini digunakan sebagai pembanding pada saat pengukuran.
- i) Baca absorbansinya pada panjang gelombang optimal disekitar 670 nm dengan pembanding larutan yang dibuat pada langkah 3.6 h).

- j) Lakukan juga langkah 3.6 c) sampai 3.6 i) terhadap 40 ml blanko penyaringan pada langkah 3.4 a)
- k) Pembuatan *spike matriks*:
- 35 ml contoh uji ditambah 5 ml larutan baku Sulfida, $S^{=}$ 4 mg/l. Lakukan langkah 3.6 c) sampai 3.6 i);
 - 35 ml contoh uji ditambah 5 ml air suling. Lakukan langkah 3.6 c) sampai 3.6 i).

3.7 Perhitungan

3.7.1 Kadar sulfida, $S^{=}$

- a) Masukkan hasil pembacaan absorbansi larutan blanko ke dalam kurva kalibrasi.
- b) Masukkan hasil pembacaan absorbansi larutan contoh uji ke dalam kurva kalibrasi.
- c) Kadar sulfida yang sesungguhnya adalah hasil pembacaan larutan contoh uji.

3.7.2 Persen temu balik (% Recovery , % R)

$$\% R = \frac{A - B}{C} \times 100 \%$$

dengan pengertian:

A adalah kadar contoh uji yang *dispike* , mg/l;

B adalah kadar contoh uji yang tidak *dispike* , mg/l;

C adalah kadar standar yang diperoleh (*target Value*), mg/l;

$$= \frac{y}{v} \times c$$

Keterangan :

y adalah volume standar yang ditambahkan (ml);

c adalah kadar sulfida, $S^{=}$ yang ditambahkan (mg/l);

v adalah volume akhir (ml).

4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu

4.1 Jaminan mutu

- a) Gunakan bahan kimia berkualitas murni (pa).
- b) Gunakan alat gelas bebas kontaminasi.
- c) Gunakan alat ukur yang terkalibrasi atau terverifikasi.
- d) Gunakan air laut buatan untuk pembuatan blanko dan larutan kerja.

- e) Dikerjakan oleh analis yang kompeten.
- f) Lakukan analisis dalam jangka waktu yang tidak melampaui waktu penyimpanan maksimum (*holding time*).

4.2 Pengendalian mutu

- a) Linearitas kurva kalibrasi (r) harus $\geq 0,95$ dan intersep \leq batas deteksi.
- b) Lakukan analisis blanko untuk kontrol kontaminasi. Kadar sulfida dalam larutan blanko harus $<$ batas deteksi.
- c) Lakukan analisis duplo untuk kontrol ketelitian analisis. Perbedaan hasil analisis duplo $< 25\%$.

5 Rekomendasi

Kontrol akurasi

a) Analisis CRM

Lakukan analisis CRM (*Certified Reference Material*) untuk kontrol akurasi. Larutan pekat CRM diencerkan dengan air laut buatan sampai konsentrasi 0,5 mg/l. Kemudian lakukan langkah 3.6 b) dan 3.6 i) dari 3.6

b) Analisis *blind sample*

- c) Kisaran persen temu balik adalah 85% – 115% atau sesuai dengan kriteria dalam sertifikat CRM.

- d) Untuk kontrol gangguan matriks lakukan analisis *spike matriks*. Kisaran persen temu balik adalah 85% – 115%.

- e) Buat kartu kendali (*control chart*) untuk akurasi analisis.

Lampiran A

(informatif)

Presisi dan akurasi

Validasi metode cara uji sulfida, S^{2-} dalam air laut dengan biru metilen secara spektrofotometri telah dilakukan oleh 5 (lima) orang analis dalam satu laboratorium dengan waktu dan alat yang berbeda memberikan simpangan baku (standar deviasi) antara 0,73 – 2,16.

Uji temu balik dilakukan terhadap contoh uji air laut ditambah larutan baku sulfida, S^{2-} dengan kadar 4 mg/l memberikan nilai antara 100,37% – 101,33%.



Lampiran B

(normatif)

Pelaporan

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut:

- 1) Parameter yang dianalisis
- 2) Nama analis
- 3) Tanggal analisis
- 4) Rekaman kurva kalibrasi
- 5) Nomor contoh uji
- 6) Tanggal penerimaan contoh uji
- 7) Batas Deteksi
- 8) Perhitungan
- 9) Hasil pengukuran duplo
- 10) Hasil pengukuran blanko
- 11) Hasil pengukuran persen *spike matriks* dan *CRM* atau *blind sample*.
- 12) Kadar sulfida dalam contoh uji

Bibliografi

Hutagalung, Horas P., Dkk (Editor) 1997, *Metode Analisis Air Laut, Sedimen dan Biota*, Buku 2, Jakarta : P3O-LIPI.

JIS Hand Book 1995, *Environment Teknologi*, Japan : Japanese Association 4-1-24.

SNI 19-4190-1996, *Rujukan karya tulis*, Jakarta : DSN.













BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3-4
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : bsn@bsn.go.id